

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

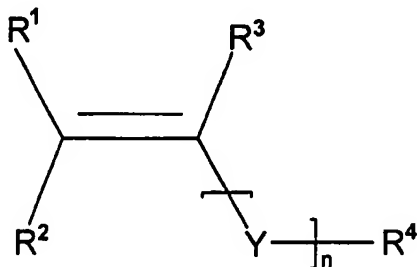
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/064719 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/37, 11/00, 3/00 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00836 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Wellsring 138, 67098 Bad Dürkheim (DE). NIED, Stephan [DE/DE]; Eichendorfsstrasse 4, 67374 Hanhofen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 2002 (25.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 04 469.0 1. Februar 2001 (01.02.2001) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COPOLYMERS THAT PREVENT GLASS FROM CORRODING

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE ZUR VERHINDERUNG VON GLASKORROSION



(I)

(57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers in cleaner formulations for preventing glass from corroding when cleaned in a dishwasher. The copolymers contain: a) 20 to 70 % by weight of at least one monomer component (A) from the group of the monoethylenically unsaturated C₃-C₁₀ mono- and dicarboxylic acids or the anhydrides thereof; b) 30 to 80 % by weight of at least one monomer component (B) of the general formula (I), wherein R¹, R² and R³ independently represent H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, COOH or OH, Y represents -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- or -C(=O)-NH-, n equals 0 or 1, R⁴ is either an aromatic or a linear, branched or cyclic aliphatic group

with 1 to 6 carbon atoms, and R² and R⁴ optionally form together an alkyl moiety with 3 to 6 carbon atoms, which can be optionally substituted by C₁-C₃ alkyl groups, thereby forming a cycle; c) 0 to 25 % by weight of at least one further monomer component (C) that can be copolymerized with the monomer components (A) and (B) and that is selected from the group consisting of α olefins with 10 or more carbon atoms, polyisobutenes with an average of 12 to 100 carbon atoms, C_n-(meth)acrylates wherein n is greater than 6, hydroxy-(meth)acrylates, C_n vinylsters or C_n vinyl ethers wherein n is greater than 6, acrylnitriles, acrylamides, vinylformamides, allyl alcohols, vinylphosphonates, vinyl-substituted heterocycles and unsaturated organosulfonic acids.

WO 02/064719 A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren in Reinigerformulierungen zur Verhinderung der Glaskorrosion während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen. Die Copolymere enthalten: a) 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (A) aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden; b) 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (B) der allgemeinen Formel (I), in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, COOH oder OH stehen, Y für -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- oder -C(=O)-NH- steht, n gleich 0 oder 1 ist, R⁴ entweder ein aromatischer oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; gegebenenfalls bilden R² und R⁴ zusammen eine Alkyleinheit mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit C₁-C₃-Alkylgruppen substituiert ist, unter Ausbildung eines Zyklus; c) 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren mit den Monomerenbausteinen (A) und (B) copolymerisierbaren Monomerenbausteines (C) aus der Gruppe bestehend aus α-Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Olefinmischungen aus α-Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen, C_n-(Meth)acrylaten mit n grösser als 6, Hydroxy-(Meth)acrylaten, C_n-Vinylestern oder C_n-Vinylethern mit n grösser als 6, Acrylnitrilen, Acrylamiden, Vinylformamiden, Allylalkoholen, Vinylphosphonaten, vinylsubstituierten Heterozyklen und ungesättigten Organosulfonsäuren.



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Copolymere zur Verhinderung von Glaskorrosion

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten, im Text spezifizierten Copolymeren in Reinigerformulierungen zur Verhinderung der Glaskorrosion während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen.

Das Reinigen von Gläsern oder sonstigem Glasgeschirr wie Tellern oder Schüsseln in Geschirrspülmaschinen bereitet in zweierlei Hinsicht Probleme. Einerseits ist eine Film- und Fleckenbildung auf dem Glasspülgut zu beobachten, die insbesondere durch
10 unvollständiges Entfernen fettiger oder öligler Nahrungsmittelreste von den betreffenden Glasgegenständen während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen verursacht wird. Diese Film- und Fleckenbildung kann nach jedem Spülvorgang an jeweils unterschiedlichen Stellen der gespülten Glasgegenstände auftreten. Da es sich hierbei um
15 einen reversiblen Prozess handelt, kann die Film- und Fleckenbildung relativ einfach, zum Beispiel manuell unter Zuhilfenahme eines Spültuches, wieder von den betroffenen Glasgegenständen entfernt werden.

Der zweite unerwünschte Nebeneffekt des Reinigungsvorganges von Glasgegenständen in Geschirrspülmaschinen ist die Glaskorrosion, die insbesondere nach mehrmaligem Spülen
20 auftritt. Bei der Glaskorrosion handelt es sich im Gegensatz zur Film- und Fleckenbildung um einen irreversiblen Prozess. Einmal von der Glaskorrosion betroffene Bereiche der Glasgegenstände können nicht mehr in ihren ursprünglichen Zustand versetzt werden.

Häufig auftretende Korrosionsphänomene sind irisierende Verfärbungen, flächen- und ringförmige Trübungen und Riefenbildung. Das Auftreten von Glaskorrosionsphänomenen
25 ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig, unter anderem von der Glassorte, der Glasverarbeitung, der Reinigerzusammensetzung und der Reinigungstemperatur. Der makroskopisch sichtbaren Glaskorrosion liegt meist ein ungleichmäßiger Abtrag des Silikatnetzwerkes zugrunde. Allerdings wurden bei Reinigerzusammensetzungen mit einem hohen Anteil an Disilikat auch Silikatablagerungen auf der Glasoberfläche

- 2 -

detektiert, die ebenfalls zu visuell erkennbaren Trübungen führen. Die Problematik der Glaskorrosion wird eingehend in der Literatur beschrieben (zum Beispiel in W. Buchmeier et al., SÖFW-Journal 122 (1996) S. 398 ff.).

EP-A 462 829 beschreibt eine chlorfreie Reinigerzusammensetzung zur Anwendung in
5 Geschirrspülmaschinen. Diese Zusammensetzung eignet sich die sich zur Verhinderung der vorstehend erwähnten Film- und Fleckenbildung auf Gläsern. Als hierfür relevante Reinigerbestandteile werden Copolymere beschrieben, die sich aus dem Monomer Maleinsäure bzw. deren Anhydrid oder einem Salz davon sowie mindestens einem
10 polymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Alkane, Alkene, Diene, Alkine oder Aromaten, die jeweils mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Isobutylen, Diisobutylen, Styrol, Decen oder Eicosen, zusammensetzen.

Zur Unterbindung des Glaskorrosionsphänomens werden unterschiedliche Arten von Reinigerkompositionen vorgeschlagen. WO 99/05 248 beschreibt wasserlösliche
15 kationische oder amphotere Polymere als Korrosionsinhibitoren für die Anwendung in Geschirrspülmaschinen, insbesondere um die Korrosion von Dekorglas und Dekorkeramik zu verhindern. Als Monomereinheiten werden Olefine verwendet, die über ein oder mehrere quartäre Stickstoffatome oder eine oder mehrere Amingruppen verfügen.

In WO 98/02 515 wird eine Reinigerkomposition zur Verwendung in
20 Geschirrspülmaschinen beschrieben, die spezielle Alkalisilikate zur Verhinderung der Korrosion von Gläsern, Kristall und Porzellan enthält.

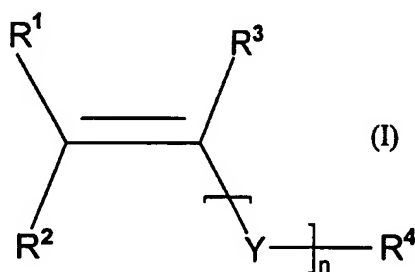
WO 96/36 687 beschreibt eine Reinigerzusammensetzung, bei der unter Verzicht auf Silikate Aluminium (III)-Verbindungen als zur Verhinderung der Glaskorrosion relevante
Komponenten eingesetzt werden. Die Aluminium (III)-Verbindungen zeichnen sich durch ein spezielles zeitverzögertes Auflösungsverhalten aus.

25 Die Praxis zeigt allerdings, dass das Problem der Glaskorrosion während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen bis jetzt nur unbefriedigend gelöst ist. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die eine wirkungsvolle Unterbindung der Korrosion von Glasspülgut auch bei häufigem Spülen in Geschirrspülmaschinen gewährleisten.

- 3 -

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Copolymeren enthaltend

- a) 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (A) aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden,
- 5 b) 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (B) der allgemeinen Formel (I),



in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, COOH oder OH stehen,

- 10 Y für -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- oder -C(=O)-NH- steht, n gleich 0 oder 1 ist,

R⁴ entweder ein aromatischer oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

- 15 gegebenenfalls bilden R² und R⁴ zusammen eine Alkyleneinheit mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit C₁-C₃-Alkylgruppen substituiert ist, unter Ausbildung eines Zyklus,

- c) 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren mit den Monomerenbausteinen (A) und (B) copolymerisierbaren Monomerenbausteines (C) aus der Gruppe bestehend aus α-Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Olefinmischungen aus α-Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen, C_n-(Meth)acrylaten mit n größer als 6, Hydroxy-(Meth)acrylaten,
- 20

- 4 -

C_n -Vinylestern oder C_n -Vinylethern mit n größer als 6, Acrylnitrilen, Acrylamiden, Vinylformamiden, Allylalkoholen, Vinylphosphonaten, vinylsubstituierten Heterozyklen und ungesättigten Organosulfonsäuren.

- 5 d) Die erfindungsgemäße Verwendung dieser Copolymere unterbindet die Glaskorrosion während des Spülvorganges in Geschirrspülmaschinen wirkungsvoll. Auch nach einer Vielzahl von Reinigungszyklen sind auf dem gespülten Glasgut weder irisierende Verfärbungen noch flächen- oder ringförmige Trübungen bzw. Riefenbildung zu beobachten. Der korrosionsverhindernde Effekt wird unabhängig von der Glassorte und der Glasverarbeitung beobachtet.
- 10 Die Copolymere können in Geschirrspülmaschinen sowohl im Haushalts- als auch im gewerblichen Bereich zur Reinigung von Glasspülgut verwendet werden. Dies ist mit zahlreichen handelsüblichen Reinigungsmitteln nicht möglich.

Zwar sind in EP-A 462 829 Reinigerformulierungen offenbart, die Copolymere enthalten, von denen manche auch in den oben definierten Bereich der Copolymere der vorliegenden

15 Erfindung fallen. Allerdings ist in EP-A 462 829 keine Verwendungsmöglichkeit der dort beschriebenen Copolymere bzw. Reinigerformulierungen zur Verhinderung von Glaskorrosion offenbart.

Die oben beschriebenen Copolymere enthalten zu 20 bis 70 Gew.-% mindestens einen Monomerenbaustein (A) aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden.

20

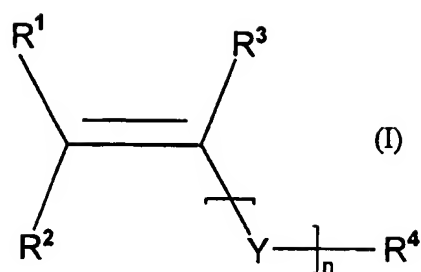
Als Monomerenbaustein (A) eignen sich beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure oder Crotonsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als

25 Monomerenbaustein (A) Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Acrylsäure verwendet.

Weiterhin enthalten die Copolymere 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (B) der allgemeinen Formel (I),

- 5 -



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $COOH$ oder OH stehen,

Y für $-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-$, $-O-C(=O)-$, $-O-C(=O)-O-$ oder $-C(=O)-NH-$ steht,

n gleich 0 oder 1 ist,

- 5 R^4 entweder ein aromatischer oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

gegebenenfalls bilden R^2 und R^4 zusammen eine Alkyleneinheit mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit C_1 - C_3 -Alkylgruppen substituiert ist, unter Ausbildung eines Zyklus.

- 10 Beispiele für geeignete Monomerenbausteine (B) umfassen die nachfolgend aufgeführten Substanzgruppen.

C_1 - C_6 -(Meth)Acrylester wie beispielsweise Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Butyl(meth)acrylat;

- 15 C_2 - C_8 -Olefine wie beispielsweise Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexen, 1-Octen oder technisches Diisobuten, das u.a. 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-20 2 enthält, insbesondere eignen sich Cyclopenten, Hexen oder technisches Diisobuten;

Styrole.

- 6 -

Gegebenenfalls enthalten die Copolymere mindestens einen weiteren Monomerenbaustein (C), der 0 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers ausmacht.

Als mit den Monomerenbausteinen (A) und (B) copolymerisierbarer Monomerenbaustein (C) eignen sich beispielsweise die nachfolgend aufgeführten Substanzgruppen.

- 5 α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C_{22} - α -Olefin, insbesondere 1-Dodecen, 1-Oktadecen oder C_{22} - α -Olefin;

- Olefinmischungen aus α -Olefinen mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise C_{10} - C_{12} - α -Olefine (α -Olefine mit 10 bzw. 12 Kohlenstoffatomen), C_{12} - C_{14} - α -Olefine, C_{14} -
10 C_{18} - α -Olefine, C_{20} - C_{24} - α -Olefine, C_{24} - C_{28} - α -Olefine, vorzugsweise C_{20} - C_{24} - α -Olefine;

Olefinmischungen aus mindestens zwei unterschiedlichen α -Olefinen mit 30 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise C_{30+} - α -Olefine (Olefinmischung aus C_{30} - α -Olefin und mindestens einem weiteren α -Olefin mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen größer als 30);

- 15 insbesondere Polyisobutene mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen und einem α -Olefinanteil größer 80 % wie beispielsweise Polyisobuten-1000 (Polyisobuten mit einer mittleren molaren Masse von 1000);

C_n -(Meth)acrylate mit n größer als 6 wie beispielsweise Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat;

- 20 Hydroxy-(Meth)acrylate wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat;

Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylat;

C_n -Vinylester oder C_n -Vinylether mit n größer als 6 wie beispielsweise Dodecensäurevinylester, Stearinsäurevinylester, Dodecylvinylether, Oktadecylvinylether;

- 25 Acrylnitrile, Acrylamide, Vinylformamide, Allylalkohole, Vinylphosphonate;

- 7 -

vinylsubstituierte Heterozyklen wie beispielsweise N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam;

ungesättigte Organosulfonsäuren wie beispielsweise Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure.

- 5 Die Copolymere können in Form der freien Säure, eines Salzes davon oder des Anhydrides eingesetzt werden, sie können aber auch teilneutralisiert vorliegen. Insbesondere können die Copolymere in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vorliegen.

- Die Copolymere können einer zusätzlichen Umsetzung unterworfen werden. Dies sind beispielsweise Esterbildungen mit C₁-C₂₀-Alkoholen, Alkylpolyalkylenglykolen wie
10 beispielsweise Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 45 oder Alkylpolyethylenglykol-block-polypropylenglykolen wie z.B. Methylpolyethylenglykol-block-Polypropylenglykol mit 40 Ethylenoxid-Einheiten und 5 Propylenoxid-Einheiten. Diese Umsetzung kann ebenso mit C₁-C₂₀-Aminen oder Alkylpolyalkylenglykolaminen wie Methylpolyethylenglykolamin mit einem mittleren
15 Ethoxilierungsgrad von 8 unter Ausbildung von Amidbindungen durchgeführt werden.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Copolymere beträgt 1000 bis 200 000, bevorzugt 2000 bis 50 000, besonders bevorzugt 2000 bis 20 000. Die Copolymere werden mit dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt.

- In einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung werden Copolymere
20 verwendet, die als Monomerenbaustein (A) Maleinsäure und / oder Maleinsäureanhydrid und mindestens einen Monomerenbaustein (B) aus der Gruppe bestehend aus Cyclopenten, Hexen und technisches Diisobuten enthalten. Besonders bevorzugt werden Copolymere verwendet, die als Monomerenbaustein (A) Maleinsäureanhydrid und als Monomerenbaustein (B) technisches Diisobuten enthalten.

- 25 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Copolymere in Form ihres Alkali- oder Ammoniumsalzes, besonders bevorzugt in Form ihres Natrium- oder Ammoniumsalzes vor.

- 8 -

In der Reinigerformulierung sind die Copolymere zu 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigerformulierung enthalten.

Die Copolymere können in Form ihrer wässrigen Lösungen oder Dispersionen eingesetzt werden. Weiterhin können die Copolymere auch in fester Form, zum Beispiel als Pulver oder Granulat, verwendet werden. Diese sind beispielsweise durch Sprühtrocknung mit eventuell anschließender Kompaktierung oder durch Sprühgranulierung erhältlich. Bei der Trocknung können weitere wasserlösliche Stoffe wie z. B. Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumacetat, Natriumcitrat, Pentanatriumtriphosphat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Polymere wie beispielsweise Polyacrylate, Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol, Sokalan® CP 5 (Copolymer enthaltend Polyacrylsäure und Maleinsäure als Monomerenbausteine), Cellulose und Cellulosederivate, Zucker und Zuckerderivate im Sinne eines Cogrulates eingearbeitet werden. Weiterhin können auch schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche Stoffe eingearbeitet bzw. als Trägersubstanzen verwendet werden wie Zeolithe und gefällte Kieselsäuren. Insbesondere eignen sich (Co-) Granulate, die die Copolymere und zu 10 bis 50 Gew.-% Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und/oder Polyacrylate enthalten.

Die Copolymere können sowohl in flüssigen, gelförmigen, pulverförmigen, granulären als auch tablettenförmigen Geschirreinigern erfindungsgemäß eingesetzt werden. Es ist möglich, die Copolymere gegebenenfalls mit anderen Formulierungsbestandteilen in besondere Kompartimente wie Mikrokapseln oder Gelkapseln einzuarbeiten. Des Weiteren können die Copolymere auch in speziellen Kompartimenten innerhalb von Geschirreiniger-Tabletten eingebaut werden, die gegebenenfalls ein gegenüber den anderen Tablettenkompartimenten unterschiedliches Auflösverhalten zeigen können. Dies können sowohl spezielle Tablettenschichten sein, als auch bestimmte in die Tablette eingelassene, mit der Tablette verklebte oder von der Tablette umhüllte Formkörper.

Außer den zuvor beschriebenen Copolymeren enthält die Reinigerformulierung weitere dem Fachmann bekannte Zusatzkomponenten. Beispiele hierfür sind nachstehend aufgeführt.

Builder

Es können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder eingesetzt werden, deren Hauptaufgabe im Binden von Calcium und Magnesium besteht. Übliche Builder, die mit 10 bis 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung in der Reinigerformulierung
5 zugegen sein können, sind beispielsweise Phosphate wie Alkaliphosphate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können.

Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtripolyphosphat, sogenanntes
10 Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere von 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat und den entsprechenden Kaliumsalzen bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Diese Phosphate werden vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.-% bis 65 Gew.-% bezogen auf die gesamte Rezeptur und berechnet als
15 wasserfreie Aktivsubstanz eingesetzt.

Weiterhin können als Builder verwendet werden:

niedermolekulare Carbonsäuren sowie deren Salze wie Alkalicitrate, insbesondere wasserfreies Trinatriumcitrat oder Trinatriumcitratdihydrat, Alkalisuccinate, Alkalimalonate, Fettsäuresulfonate, Oxydisuccinat, Alkyl- oder Alkenyldisuccinate,
20 Gluconsäuren, Oxadiacetate, Carboxymethyloxysuccinate, Tartratmonosuccinat, Tartratdisuccinat, Tartratmonoacetat, Tartratdiacetat, α -Hydroxypropionsäure;

oxidierte Stärken, oxidierte Polysaccharide;

homo- und copolymere Polycarbonsäuren und deren Salze wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure;

25 Pfropfpolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren auf Monosaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide oder Polyasparaginsäure;

Aminopolycarboxylate und Polyasparaginsäure;

- 10 -

Komplexbildner und Phosphonate sowie deren Salze wie Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylen-
diamintriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure), Ethylen-
5 diamin-tetramethylen-phosphonsäure, Hexamethylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure
oder Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure;

Silikate wie Natriumdisilikat und Natriummetasilikat;

wasserunlösliche Builder wie Zeolithe und kristallinen Schichtsilikate.

Die kristallinen Schichtsilikate entsprechen insbesondere der allgemeinen Formel
10 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9
bis 22, vorzugsweise 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht. Bekannte Beispiele
hierfür sind insbesondere $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Ebenso zählen hierzu
Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Bevorzugt werden Trinatriumcitrat
und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder
15 Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der
Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

Alkaliträger

Als weitere Bestandteile der Reinigerformulierung können Alkaliträger zugegen sein. Als
Alkaliträger gelten Ammonium- und/oder Alkalimetallhydroxide, Ammonium- und/oder
20 Alkalimetallcarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallhydrogencarbonate,
Ammonium- und/oder Alkalimetallsesquicarbonat, Ammonium- und/oder Alkalisilikate,
Ammonium- und/oder Alkalimetasilikate und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei
bevorzugt Ammonium- und/oder Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat,
Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

25 Bevorzugte Kombinationen aus Builder und Alkaliträger sind Mischungen aus
Tripolyphosphat und Natriumcarbonat bzw. Tripolyphosphat, Natriumcarbonat und
Natriumdisilikat.

Tenside

Die Reinigerformulierung enthält bevorzugt als weitere Komponente schwach oder niedrigschäumende nichtionische Tenside in Anteilen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 4 Gew.-%.

- 5 Dies sind zum Beispiel Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (II), die kommerziell beispielsweise unter den Produktbezeichnungen Plurafac[®] (BASF Aktiengesellschaft), insbesondere Plurafac LF 403, oder Dehypon[®] (Cognis) verfügbar sind.



- 10 in der R^1 und R^3 unabhängig voneinander für C_nH_{2n+1} stehen und n 1 bis 4 ist,

R^2 für C_nH_{2n+1} steht und n 3 bis 30 ist,

m und p unabhängig voneinander 0 bis 300 ist.

- Weiterhin können Di- und Multiblockcopolymerisate aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die beispielsweise unter der Bezeichnung Pluronic[®]
 15 (BASF Aktiengesellschaft) oder Tetronic[®] (BASF Corporation) kommerziell erhältlich sind. Weiterhin können Umsetzungsprodukte aus Sorbitanestern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet werden. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht geeigneter nichtionischer Tenside gibt die EP-A 851 023 sowie die DE-A 198 19 187.

- 20 Die Formulierung kann weiterhin anionische oder zwitterionische Tenside enthalten, bevorzugt in Abmischung mit nichtionischen Tensiden. Geeignete anionische und zwitterionischer Tenside sind ebenfalls in EP-A 851 023 sowie DE-A 198 19 187 genannt.

Bleichmittel

Bleichmittel unterteilen sich in Sauerstoffbleichmittel und chlorhaltige Bleichmittel. Verwendung als Sauerstoffbleichmittel finden Alkalimetallperborate und deren Hydrate sowie Alkalimetallpercarbonate. Bevorzugte Bleichmittel sind hierbei Natriumperborat in
5 Form des Mono- oder Tetrahydrats, Natriumpercarbonat oder die Hydrate von Natriumpercarbonat.

Ebenfalls als Sauerstoffbleichmittel einsetzbar sind Persulfate und Wasserstoffperoxid.

Typische Sauerstoffbleichmittel sind auch organische Persäuren wie beispielsweise Perbenzoesäure, Peroxy-alpha-Naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,
10 Phthalimidoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaic-Säure, Diperoxisophthalsäure oder 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure.

Außerdem können auch folgende Sauerstoffbleichmittel in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

Kationische Peroxysäuren, die in den Patentanmeldungen US 5,422,028, US 5,294,362
15 sowie US 5,292,447 beschrieben sind;

Sulfonylperoxysäuren, die in der Patentanmeldung US 5,039,447 beschrieben sind.

Sauerstoffbleichmittel werden in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

20 Chlorhaltige Bleichmittel sowie die Kombination von chlorhaltigen Bleichmittel mit peroxidhaltigen Bleichmitteln können ebenfalls verwendet werden. Bekannte chlorhaltige Bleichmittel sind beispielsweise 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin, N-Chlorosulfamid, Chloramin T, Dichloramin T, Chloramin B, N,N'-Dichlorbenzoylharnstoff, p-Toluolsulfondichloroamid oder Trichlorethylamin. Bevorzugte chlorhaltige Bleichmittel
25 sind Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Magnesiumhypochlorit, Kaliumdichloroisocyanurat oder Natriumdichloroisocyanurat.

Chlorhaltige Bleichmittel werden in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

Weiterhin können in geringen Mengen Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise
5 Phosphonate, Borate, Metaborate, Metasilikate oder Magnesiumsalze zugegeben werden.

Bleichaktivatoren

Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder substituierte Perbenzoesäure ergeben. Geeignet sind
10 Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen enthalten, beispielsweise Substanzen aus der Klasse der Anhydride, Ester, Imide, acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetracetylethylendiamin (TAED), Tetraacetyl-methylendiamin (TAMD), Tetraacetyl-glykyluril (TAGU), Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), N-Acylimide, wie
15 beispielsweise N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, wie beispielsweise n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonate (n- bzw. iso-NOBS), Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) oder Isatosäureanhydrid (ISA).

Ebenfalls als Bleichaktivatoren eignen sich Nitrilquats wie beispielsweise N-Methyl-
20 Morpholinium-Acetonitril-Salze (MMA-Salze) oder Trimethylammoniumacetonitril-Salze (TMAQ-Salze).

Bevorzugt eignen sich Bleichaktivatoren aus der Gruppe bestehend aus mehrfach acylierten Alkylendiamine, besonders bevorzugt TAED, N-Acylimide, besonders bevorzugt NOSI, acylierte Phenolsulfonate, besonders bevorzugt n- oder iso-NOBS, MMA
25 und TMAQ.

Weiterhin können folgende Substanzen als Bleichaktivatoren in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

Carbonsäureanhydride wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid;

acylierte mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Triacetin, Ethylenglykoldiacetat oder 2,5- Diacetoxy-2,5-dihydrofuran;

- die aus DE-A 196 16 693 und DE-A 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes
5 Sorbitol und Mannitol bzw. deren in EP-A 525 239 beschriebenen Mischungen;

- acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes, Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den Schriften WO 94/27 970, WO 94/28 102, WO 94/28 103,
10 WO 95/00 626, WO 95/14 759 sowie WO 95/17 498 bekannt sind;

die in DE-A 196 16 769 aufgeführten hydrophil substituierten Acylacetale sowie die in DE-A 196 16 770 und WO 95/14 075 beschriebenen Acyllactame können ebenso wie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren eingesetzt werden.

- 15 Bleichaktivatoren werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

Bleichkatalysatoren

- Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren bzw. an deren
20 Stelle können auch die aus EP-A 446 982 und EP-A 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren in den Reinigerformulierungen enthalten sein.

- Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise die
25 aus DE-A 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus DE-A 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus

DE-A 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in DE-A 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus DE-A 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in DE-A 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in EP-A 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus EP-A 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus EP-A 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 und EP-A 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus DE-A 196 13 103 und WO 95/27 775 bekannt.

Zweikernigen Mangan-Komplexe, die 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) enthalten, wie beispielsweise $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ eignen sich ebenfalls als wirkungsvolle Bleichkatalysatoren. Diese Mangan-Komplexe sind in den zuvor genannten Schriften ebenfalls beschrieben.

Als Bleichkatalysatoren eignen sich bevorzugt bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe oder -salze aus der Gruppe bestehend aus den Mangansalzen und -komplexen und den Cobaltsalzen und -komplexen. Besonders bevorzugt eignen sich die Cobalt(amin)-Komplexe, die Cobalt(acetat)-Komplexe, die Cobalt(carbonyl)-Komplexe, die Chloride des Cobalts oder Mangans, Mangansulfat oder $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

Bleichkatalysatoren werden in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,0025 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

25 Korrosionsinhibitoren

Insbesondere können Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu

verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Darüber hinaus verwendet man in Reinigerformulierungen häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden bevorzugt sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen wie zwei- und
5 dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen, eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt werden hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder
10 Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans sowie des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen oder Wismutverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Enzyme

15 Dem Reinigungsmittel können zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Weiterhin können beispielsweise auch Esterasen, Pectinasen,
20 Lactasen und Peroxidasen eingesetzt werden.

Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP[®]140 (Biozym), Optimase[®] M-440 und Opticlean[®] M-250 (Solvay Enzymes), Maxacal[®] CX, Maxapem[®], Esperase[®] (Gist Brocades), Savinase[®] (Novo) oder Purafect OxP (Genencor). Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym[®] 0,7T und Lipolase[®] 30T (Novo Nordisk). Besondere Verwendung
25 als Amylasen finden Duramyl[®], Termamyl[®] 60 T und Termamyl[®] 90 T (Novo), Amylase-LT[®] (Solvay Enzymes), Maxamyl[®] P5000 (Gist Brocades) oder Purafect[®] OxAm (Genencor).

Weitere Zusätze

Paraffinöle und Silikonöle können optional als Entschäumer und zum Schutz von Kunststoff- und Metalloberflächen eingesetzt werden. Entschäumer werden generell in Anteilen von 0,001% bis 5% dosiert. Außerdem können Farbstoffe, Parfüme und sonstige
5 Duftstoffe der Reinigerformulierung zugesetzt werden. Reinigerformulierungen in Tablettenform können zudem Polyethylenglykol als Tabletierhilfsmittel enthalten.

Erfindungsgemäß können die Copolymere in Reinigerformulierungen sowohl für den Haushaltsbereich als auch für den gewerblichen Bereich eingesetzt werden. Gewerbliche Reinigertypen enthalten meist ein Buildersystem auf Basis von Pentanatriumtriphosphat,
10 und/oder Natriumcitrat und/oder Komplexbildnern wie z.B. Nitrilotriacetat. Häufig wird im Gegensatz zu Haushaltsreinigern mit Natronlauge oder Kalilauge als Alkaliträger gearbeitet. Weiterhin werden als Bleichmittel häufig Chlorverbindungen wie Natriumdichlorisocyanurat eingesetzt.

Reinigerformulierungen (Tabellen 1 - 3):

15 Anmerkungen zu den Tabellen 1 bis 3:

*Summe aus Amylase und Protease, die im Verhältnis 1:1 vorliegen.

Abkürzungen: R: Rahmenformulierung; V: Versuchsformulierung; AS: Acrylsäure; MS: Maleinsäure; VAc: Vinylacetat; SKS 6 : Na-SKS-6[®] (Warenzeichen von Clariant); Mw: gewichtsmittleres Molekulargewicht bestimmt mittels Gelpermeationschromatografie; Co-
20 pentammin-Cl: Cobalt-pentammin-chlorid-Komplex, Plurafac[®]: (Warenzeichen der BASF Aktiengesellschaft);

Sämtliche Angaben sind in Gew.-%.

Tabelle 1

Inhaltsstoff	R 1	V1.1	V1.2	V1.3	V1.4
Pentanatriumtriphosphat	40 - 65	48	42	44	61
Natriumcitrat	0-10	-	-	5	-
Polyacrylsäure Mw 8000	0-10	1	-	5	-
Polyacrylsäure Mw 4000	0-10	-	2	-	-
Zeolith A	0-5	-	-	2	3
Schichtsilikat SKS-6	0-10	-	-	-	7
Natriumcarbonat	3 - 40	22	33	3	12
Natriumhydrogencarbonat	0 - 10	2	-	-	-
Natriumdisilikat	1 - 25	5,3	4	23	2
Natriummetasilikat	0 - 10	-	-	2	-
Borax (Dinatriumtetraborat)	0 - 5	2	-	-	-
Natriumperborat-Monohydrat	0 - 15	10	-	9	-
Natriumpercarbonat	0 - 15	-	9	-	8
TAED	0 - 4	2	-	2,1	-
MMA	0 - 3	-	1,2	-	-
TMAQ	0 - 3	-	-	-	1
Co-pentammin-Cl	0 - 1	-	-	-	-
Enzyme*	0,5 - 6	1	1	1	1
Plurafac® LF 403	0,1 - 10	1,5	1	3	1,3
1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure)	0 - 2	-	0,3	-	0,5
Natriumchlorid	0 - 10	-	-	-	-
Natriumsulfat	0 - 10	-	-	-	-
Wasser	0 - 10	-	-	-	-
Benzotriazol	0 - 2	-	0,3	0,2	-

- 19 -

Polyethylenglykol	0 - 8	4	5	-	1
Paraffin	0 - 5	-	1	-	1
Parfüm	0 - 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Farbstoff	0 - 4	1	-	0,5	1

Tabelle 2

Inhaltsstoff	R 2	V2.1	V2.2	V2.3	V2.4
Pentanatriumtriphosphat	15 - 39	39	30	22	28
Natriumcitrat	0-45	-	-	45	-
Polyacrylsäure Mw 8000	0-10	4	-	1	-
Polyacrylsäure Mw 4000	0-10	-	2	-	-
Zeolith A	0-5	-	-	-	-
Schichtsilikat SKS-6	0-5	-	-	-	-
Natriumcarbonat	3 - 40	30	35	10	6
Natriumhydrogencarbonat	0 - 10	-	-	-	-
Natriumdisilikat	1 - 50	5	2	1	45
Natriummetasilikat	0 - 10	-	-	-	-
Borax (Dinatriumtetraborat)	0 - 5	0,5	-	1	-
Natriumdichloroisocyanurat	0 - 5	-	-	-	1
Natriumperborat-Monohydrat	0 - 15	-	-	10	-
Natriumpercarbonat	0 - 15	-	4	-	-
TAED	0 - 4	-	1	2	-
MMA	0 - 3	-	-	-	-
TMAQ	0 - 3	-	-	-	-
Co-pentammin-Cl	0 - 1	-	-	-	-
Enzyme*	0,5 - 6	1	3	1	0,5

- 20 -

Plurafac® LF 403	0,1 - 10	1	0,5	4	-
1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure)	0 - 2	-	-	-	-
Natriumchlorid	0 - 10	-	9,5	-	-
Natriumsulfat	0 - 10	10	10	-	9,5
Wasser	0 - 10	9,3	3	3	10
Benzotriazol	0 - 2	0,2	-	-	-
Polyethylenglykol	0 - 8	-	-	-	-
Paraffin	0 - 5	-	-	-	-
Parfüm	0 - 1	-	-	-	-
Farbstoff	0 - 4	-	-	-	-

Tabelle 3:

Inhaltsstoff	R 3	V3.1	V3.2	V3.3	V3.4
Natriumcitrat	10 - 50	18	35	43	50
Pentatriumtriphosphat	0 - 14	-			
Polyacrylsäure Mw 8000	0-10	3	-	5	5
Polyacrylsäure Mw 4000	0-10	-	3	-	-
Zeolith A	0-5	-	5	-	-
Schichtsilikat SKS-6	0-5	-	-	-	-
Natriumcarbonat	3 - 40	15	3	3	9
Natriumhydrogencarbonat	0 - 25	-	-	-	25
Natriumdisilikat	1 - 50	10	22	32	-
Natriummetasilikat	0 - 10	-	-	-	-
Borax (Dinatriumtetraborat)	0 - 5	1,5	-	-	-
Natriumdichloroisocyanurat	0 - 5	-	-	-	-
Natriumperborat-Monohydrat	0 - 15	9	-	10	7
Natriumpercarbonat	0 - 25	-	25	-	-
TAED	0 - 4	1,5	-	2	-
MMA	0 - 3	-	-	-	1
TMAQ	0 - 3	-	-	-	-
Co-pentammin-Cl	0 - 1	-	0,5	-	-
Enzyme*	0,5 - 6	1	1	1	1
Plurafac® LF 403	0,1 - 10	1	1,5	3	2
1-Hydroxyethylen (1,1-diphosphonsäure)	0 - 2	-	0,8	-	-
Natriumchlorid	0 - 10	-	-	-	-
Natriumsulfat	0 - 40	34,5	3,2	-	-
Wasser	0 - 10	5	-	1	-

- 22 -

Benzotriazol	0 - 2	0,2	-	-	-
Polyethylenglykol	0 - 8	-	-	-	-
Paraffin	0 - 5	-	-	-	-
Parfüm	0 - 1	0,3	-	-	-
Farbstoff	0 - 4	-	-	-	-

Prüfmethode (Immersionstest):

- Der Versuch wird in einem neuen 5 l Becherglas durchgeführt, welches mit einem Magnetrührstäbchen, einem metallischen Gitterbodeneinsatz, einem Deckel und einem Kontaktthermometer ausgestattet ist. Dieses Becherglas wird mit 4, 5 Liter entionisiertem
- 5 Wasser, 20 g der entsprechenden Reinigerformulierung und einer vorgegebenen Menge von x mg des zu prüfenden polymeren Korrosionsinhibitors beschickt. Die Mischung wird aufgerührt. Danach werden in das Becherglas 2 Champagnergläser (Schott Zwiesel, Form-Nr. 5270/77, Order-Nr. 416964, h = 204 mm) und ein Longdrinkglas (Nachtmann – VIVENDI ; Art. Nr. 50/42) gegeben, so dass die Gläser völlig in die Flüssigkeit
- 10 eingetaucht sind. Unter Rühren wird auf eine Temperatur von 75°C aufgeheizt und die Gläser während 72 Stunden unter diesen Bedingungen gelagert. Danach werden die Gläser entnommen und in einer Geschirrspülmaschine vom Typ Miele G 661 SC mit einem handelsüblichen phosphathaltigen Reiniger einmal gereinigt. Es schließt sich danach eine visuelle Abmusterung der Gläser an. Hierbei werden Glasriefen (sog. Cordlines) und
- 15 auftretende Glastrübungen wie folgt bewertet:

Bewertung Glasriefen (Cordlines)

Note	Zustand
R0	Keine Riefen
R1	In sehr wenigen Bereichen geringe Riefen
R2	In einigen Bereichen einige Riefen
R3	In mehreren Bereichen Riefen
R4	Stark ausgeprägte Riefen in vielen Bereichen

Bewertung Glastrübung

Note	Zustand
T0	Keine Trübung
T1	In sehr wenigen Bereichen geringe Trübung
T2	In einigen Bereichen Trübungen
T3	In mehreren Bereiche Trübungen
T4	Stark ausgeprägte Trübung über das gesamte Glas

Ergebnisse:**Erfindungsgemäße Beispiele**

Versuch-Nr.	Formulierung	Dosierung Polymer [mg]	Polymerer Glaskorrosionsinhibitor	Ergebnis
Beispiel 1	V1.1	100	Cop. ^a MS/DIB (51:49), Mw 12 000	R1 , T0
Beispiel 2	V1.1	200	Cop. ^a MS/DIB (51:49), Mw 12 000	R0 , T1
Beispiel 3	V1.1	400	Cop. ^a MS/DIB (51:49), Mw 12 000	R1 , T0
Beispiel 4	V1.3	200	Cop. ^a MS/Hexen (58:42), Mw 6000	R2 , T1
Beispiel 5	V2.1	200	Cop. ^a MS/Isobuten (68:32), Mw 4000	R2 , T1
Beispiel 6	V2.2	200	Cop. ^a MS/Isobuten (68:32), Mw 4000	R2 , T1
Beispiel 7	V2.4	400	Cop. ^a AS/Butylacrylat (70:30), Mw 14000	R1 , T2
Beispiel 8	V3.1	300	Cop. ^a MS/Styrol (53:47), Mw 10000	R2 , T1
Beispiel 9	V3.2	200	Cop. ^a MS/Styrol (53:47), Mw 10000	R2 , T1
Beispiel 10	V3.4	200	Cop. ^a MS-PEG4/DIB (65:35), Mw 15000	R1 , T2

Angaben zum polymeren Glaskorrosionsinhibitor in Gew.-%

- 5 Abkürzungen: MS: Maleinsäure; DIB: technisches Diisobuten; AS: Acrylsäure; MS-PEG4: Halbester von Maleinsäure und Tetraethylenglykol; Cop: Copolymer enthaltend nachfolgende Monomerenbausteine; ^a: in Form des Na-Salzes; Mw: gewichtsmittleres Molekulargewicht;

Vergleichsbeispiele:

Versuch-Nr.	Formulierung	Dosierung Polymer [mg]	Polymer	Ergebnis
Beispiel 11	V1.1	-	-	R3 , T2
Beispiel 12	V1.3	-	-	R3 , T4
Beispiel 13	V2.1	-	-	R3 , T2
Beispiel 14	V2.2	-	-	R3 , T2
Beispiel 15	V2.4	-	-	R2 , T4
Beispiel 16	V3.1	-	-	R4 , T1
Beispiel 17	V3.2	-	-	R3 , T2
Beispiel 18	V3.4	-	-	R2 , T3
Beispiel 19	V2.2	200	Polyethylenimin Mw 20000	R-*, T4
Beispiel 20	V2.2	300	Terpolymer ^a Diallyldimethylammonium- chlorid/Acrylsäure/Hydroxy-propylacrylat (35:50:15) Mw 100 000	R-*, T4
Beispiel 21	V1.1	400	Polyvinylpyrrolidon Mw 40000	R2 , T3**
Beispiel 22	V3.1	300	Cop. ^a MS/C18-Olefin (31:69) Mw 15000	R3 , T2
Beispiel 23	V1.3	400	Cop. ^a AS/2-EHA (70:30) Mw 60000	R3 , T3
Beispiel 24	V3.4	200	Cop. ^a MAS/Stearylacrylat (80:20) Mw 20000	R-*, T4

* Nicht bestimmbar wegen starker Trübung

** gelblich irisierende Schicht

5 Abkürzungen: 2-EHA: 2-Ethylhexylacrylat; MAS: Methacrylsäure; Cop: Copolymer
enthaltend nachfolgende Monomerenbausteine; ^a: in Form des Na-Salzes; Mw:
gewichtsmittleres Molekulargewicht;

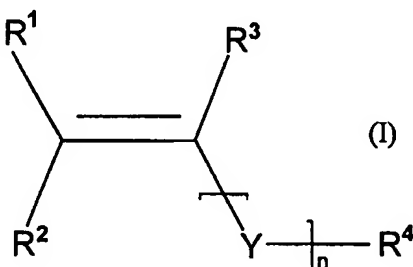
Angaben zum Polymer in Gew.-%

10 Im Unterschied zu den Vergleichsbeispielen (11-24) wird in allen Beispielen (1-10) bei
erfindungsgemäßer Verwendung der Copolymere eine signifikante Reduktion der
Glaskorrosion aller untersuchter Glasgegenstände beobachtet.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren enthaltend

- 5 a) 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (A) aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, wobei der Monomerenbaustein (A) bevorzugt Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und / oder Acrylsäure ist,
- b) 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (B) der allgemeinen Formel (I),
- 10 (I),



in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, COOH oder OH stehen,

Y für -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- oder -C(=O)-NH- steht,

15 n gleich 0 oder 1 ist,

R⁴ entweder ein aromatischer oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

gegebenenfalls bilden R² und R⁴ zusammen eine Alkyleneinheit mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit C₁-C₃-Alkylgruppen substituiert ist, unter Ausbildung eines Zyklus,

20

wobei der Monomerenbaustein (B) bevorzugt Cyclopenten, Hexen und / oder technisches Diisobuten ist,

und

- c) 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren mit den Monomerenbausteinen (A) und (B) copolymerisierbaren Monomerenbausteines (C) aus der Gruppe bestehend aus α -Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Olefinmischungen aus α -Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, reaktiven Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen, C_n -(Meth)acrylaten mit $n > 6$, Hydroxy-(Meth)acrylaten, C_n -Vinylestern oder C_n -Vinylethern mit $n > 6$, Acrylnitrilen, Acrylamiden, Vinylformamiden, Allylalkoholen, Vinylphosphonaten, vinylsubstituierten Heterozyklen und ungesättigten Organosulfonsäuren,
- 5 wobei der Monomerenbaustein (C) bevorzugt 1-Dodecen, 1-Oktadecen, C_{22} - α -Olefin, Polyisobuten-1000 und / oder eine Olefinmischung aus C_{20} - C_{24} - α -Olefinen ist,
- 10 in Reinigerformulierungen zur Verhinderung der Glaskorrosion während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere in Form der freien Säure, eines Salzes davon oder des Anhydrides eingesetzt werden,
- 15 insbesondere in Form des Natrium- oder Ammoniumsalzes.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere als Monomerenbausteine Maleinsäureanhydrid und technisches Diisobuten enthalten und in Form des Natriumsalzes vorliegen.
- 20 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Copolymere 1000 bis 200 000, bevorzugt 2000 bis 50 000, besonders bevorzugt 2000 bis 20 000 beträgt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere zusätzlich mit Alkoholen oder Aminen unter Ausbildung von Ester- bzw.
- 25 Amidbindungen umgesetzt werden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere zu 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 3 Gew.-%, in einer Reinigerformulierung enthalten sind.

- 29 -

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere in Form von wässrigen Lösungen oder wässriger Dispersionen, in fester Form als Pulver oder Granulat oder in Form von Mikro- oder Gelkapseln in der Reinigerformulierung eingesetzt werden.
- 5 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat die Copolymere und zu 10 bis 50 Gew.-% Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und / oder Polyacrylate enthält.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere in bestimmte Kompartimente der Reinigerformulierung eingearbeitet sind, wobei im Falle
10 von tablettenförmigen Reinigerformulierung die Kompartimente insbesondere Tablettenschichten und/oder in die Tabletten eingelassene, mit den Tabletten verklebte oder die Tabletten umhüllende Formkörper sind.
10. Reinigerformulierung, die ein oder mehrere Copolymere gemäß der in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten Zusammensetzungen enthält.
- 15 11. Reinigerformulierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere zu 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 3 Gew.-%, in der Reinigerformulierung enthalten sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/37 C11D11/00 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 768 370 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 16 April 1997 (1997-04-16) page 3, line 16-37; example 4 ---	10,11
X	EP 0 630 965 A (PROCTER & GAMBLE) 28 December 1994 (1994-12-28) page 4, line 10-41 page 4, line 39-41 ---	10,11
X	EP 0 462 829 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 27 December 1991 (1991-12-27) cited in the application examples 2,5-11,15-17,21,22,26,27 ---	10,11
X	DE 196 08 044 A (BASF AG) 4 September 1997 (1997-09-04) page 2, line 40 -page 3, line 21 --- -/--	10,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2002

Date of mailing of the international search report

18/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00836

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 719 112 A (GORDON JAMES WILLIAM ET AL) 17 February 1998 (1998-02-17) column 2, line 15-65 ---	10, 11
X	US 5 443 768 A (SCHEIBELHOFFER ANTHONY S ET AL) 22 August 1995 (1995-08-22) column 5, line 12 -column 6, line 17 ---	10, 11
A	WO 98 02515 A (FABRE, RHONE POULENC CHEMIE) 22 January 1998 (1998-01-22) cited in the application column 2, line 3-24 -----	1-10

Best Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00836

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0768370	A	16-04-1997	FR 2739866 A1 BR 9605035 A CA 2186578 A1 EP 0768370 A2 PL 316487 A1 US 5854197 A ZA 9608504 A	18-04-1997 30-06-1998 14-04-1997 16-04-1997 14-04-1997 29-12-1998 20-05-1997
EP 0630965	A	28-12-1994	CA 2125585 A1 EP 0630965 A1 US 5534184 A	24-12-1994 28-12-1994 09-07-1996
EP 0462829	A	27-12-1991	AU 657266 B2 AU 7911791 A CA 2044093 A1 EP 0462829 A2 JP 4226200 A NZ 238581 A PL 290740 A1 US 5232622 A	09-03-1995 02-01-1992 21-12-1991 27-12-1991 14-08-1992 27-09-1993 24-02-1992 03-08-1993
DE 19608044	A	04-09-1997	DE 19608044 A1	04-09-1997
US 5719112	A	17-02-1998	AU 703378 B2 AU 2614795 A BR 9508089 A CA 2190349 A1 DE 69511091 D1 DE 69511091 T2 WO 9600277 A1 EP 0766726 A1 ES 2133775 T3 ZA 9504521 A	25-03-1999 19-01-1996 12-08-1997 04-01-1996 02-09-1999 18-11-1999 04-01-1996 09-04-1997 16-09-1999 02-12-1996
US 5443768	A	22-08-1995	AU 1261095 A WO 9517268 A1	10-07-1995 29-06-1995
WO 9802515	A	22-01-1998	FR 2751340 A1 FR 2751341 A1 AU 3698997 A CA 2261090 A1 EP 0915955 A1 WO 9802515 A1 JP 11514035 T US 6299701 B1	23-01-1998 23-01-1998 09-02-1998 22-01-1998 19-05-1999 22-01-1998 30-11-1999 09-10-2001

Best Available Copy

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/37 C11D11/00 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 768 370 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 16. April 1997 (1997-04-16) Seite 3, Zeile 16-37; Beispiel 4 ---	10,11
X	EP 0 630 965 A (PROCTER & GAMBLE) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Seite 4, Zeile 10-41 Seite 4, Zeile 39-41 ---	10,11
X	EP 0 462 829 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 27. Dezember 1991 (1991-12-27) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2,5-11,15-17,21,22,26,27 ---	10,11
X	DE 196 08 044 A (BASF AG) 4. September 1997 (1997-09-04) Seite 2, Zeile 40 -Seite 3, Zeile 21 --- -/-	10,11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miller, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 719 112 A (GORDON JAMES WILLIAM ET AL) 17. Februar 1998 (1998-02-17) Spalte 2, Zeile 15-65 ----	10,11
X	US 5 443 768 A (SCHEIBELHOFFER ANTHONY S ET AL) 22. August 1995 (1995-08-22) Spalte 5, Zeile 12 -Spalte 6, Zeile 17 ----	10,11
A	WO 98 02515 A (FABRE, RHONE POULENC CHEMIE) 22. Januar 1998 (1998-01-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 3-24 -----	1-10

Best Available Copy

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0768370 A	16-04-1997	FR 2739866 A1	18-04-1997
		BR 9605035 A	30-06-1998
		CA 2186578 A1	14-04-1997
		EP 0768370 A2	16-04-1997
		PL 316487 A1	14-04-1997
		US 5854197 A	29-12-1998
		ZA 9608504 A	20-05-1997
EP 0630965 A	28-12-1994	CA 2125585 A1	24-12-1994
		EP 0630965 A1	28-12-1994
		US 5534184 A	09-07-1996
EP 0462829 A	27-12-1991	AU 657266 B2	09-03-1995
		AU 7911791 A	02-01-1992
		CA 2044093 A1	21-12-1991
		EP 0462829 A2	27-12-1991
		JP 4226200 A	14-08-1992
		NZ 238581 A	27-09-1993
		PL 290740 A1	24-02-1992
		US 5232622 A	03-08-1993
DE 19608044 A	04-09-1997	DE 19608044 A1	04-09-1997
US 5719112 A	17-02-1998	AU 703378 B2	25-03-1999
		AU 2614795 A	19-01-1996
		BR 9508089 A	12-08-1997
		CA 2190349 A1	04-01-1996
		DE 69511091 D1	02-09-1999
		DE 69511091 T2	18-11-1999
		WO 9600277 A1	04-01-1996
		EP 0766726 A1	09-04-1997
		ES 2133775 T3	16-09-1999
		ZA 9504521 A	02-12-1996
US 5443768 A	22-08-1995	AU 1261095 A	10-07-1995
		WO 9517268 A1	29-06-1995
WO 9802515 A	22-01-1998	FR 2751340 A1	23-01-1998
		FR 2751341 A1	23-01-1998
		AU 3698997 A	09-02-1998
		CA 2261090 A1	22-01-1998
		EP 0915955 A1	19-05-1999
		WO 9802515 A1	22-01-1998
		JP 11514035 T	30-11-1999
		US 6299701 B1	09-10-2001

Best Available Copy